

山 东 师 范 大 学  
硕 士 研 究 生 入 学 考 试 试 题

考试科目： 物理化学

允许使用计算器.

- 注意事项: 1. 本试卷共五道大题 (共计 30 个小题), 满分 150 分;  
2. 本卷属试题卷, 答题另有答题卷, 答案一律写在答题卷上, 写在该试题卷上或草纸上均无效. 要注意试卷清洁, 不要在试卷上涂划;  
3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题, 其它均无效.  
4. 考试结束后将本卷装入试题袋内, 不得带走, 否则以违纪论处.

\*\*\*\*\*

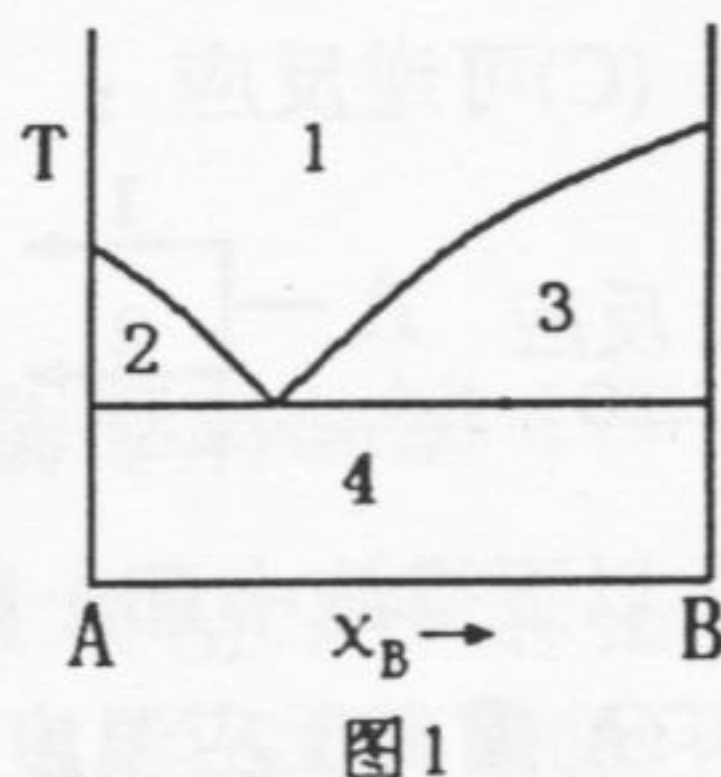
一、单项选择题: (每小题 3 分, 共 45 分)

- 1、物质能以液态形式存在的最高温度为:( )  
(A) 沸腾温度 (B) 波义尔温度 (C) 临界温度 (D) 与外压有关
- 2、1mol 单原子分子理想气体, 由始态  $P_1=2\text{atm}$ ,  $T_1=273\text{K}$  沿着  $P/V=\text{常数}$  的途径可逆变化到终态压力为  $4\text{atm}$ , 则  $\Delta H$  为:( )  
(A)  $17.02\text{kJ}$  (B)  $-10.2\text{kJ}$  (C)  $-17.02\text{kJ}$  (D)  $10.2\text{kJ}$
- 3、在  $100^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$  下,  $1\text{mol H}_2\text{O(l)}$  液体全部向真空蒸发为  $100^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$  的  $\text{H}_2\text{O(g)}$ , 该过程:( )  
(A)  $\Delta G < 0$ , 不可逆; (B)  $\Delta G = 0$ , 不可逆  
(C)  $\Delta G > 0$ , 不可逆; (D)  $\Delta G = 0$ , 可逆
- 4、在绝热体积恒定的容器中发生一化学反应, 使容器温度, 压力均增加, 则过程的( )  
(A)  $\Delta U > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ; (B)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ;  
(C)  $\Delta F < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ; (D)  $\Delta F < 0$ ,  $\Delta U > 0$ ;
- 5、讨论两组分非理想溶液中组分 B 的热力学性质活度  $a_B$ , 浓度  $x_B$ , 下列说法正确的是:( )  
(A)  $a_B = x_B$  (B)  $a_B$  与  $x_B$  无关  
(C)  $a_B = f(T, P, x_B)$ , 且与标准态的选择无关;  
(D)  $a_B = f(T, P, x_B)$ , 且与标准态的选择有关.



6、向二组分固-液体相图（图1）的区域2体系中投入一定量的晶体A(s)，发生的现象是：（ ）

- (A) 该晶体A(s)很快熔化，溶液浓度改变；  
 (B) 该晶体A(s)不变化，溶液浓度改变；  
 (C) 该晶体A(s)很快熔化，物系点左移；  
 (D) 该晶体A(s)不变化，物系点左移；



7、对于  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  反应体系,当作为理想气体或实际气体处理时,（ ）

- (A)  $K_P$  相同      (B)  $K_X$  相同      (C)  $K_C$  相同      (D)  $\Delta_r G_m^\ominus$  相同

8、在  $880^\circ\text{C}$  时, 反应 (1)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 平衡时测定  $\text{CO}_2(\text{g})$  的分压为  $P_{\text{CO}_2}$ , 若反应为 (2)  $2\text{CaCO}_3(\text{s}) = 2\text{CaO}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ , 则（ ）

(A)  $K_{P,1}^\ominus = \frac{1}{2} K_{P,2}^\ominus = P_{\text{CO}_2}$  ;      (B)  $(K_{P,1}^\ominus)^{\frac{1}{2}} = K_{P,2}^\ominus = P_{\text{CO}_2}$

(C)  $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = \frac{1}{2} \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\ominus}$  ;

(D)  $(\Delta_r G_{m,1}^\ominus)^{\frac{1}{2}} = \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\ominus}$  ;

9、对离域子体系和定域子体系, 其热力学函数与配分函数的关系相同的函数是：（ ）

- (A)  $U$ 、 $G$ 、 $S$  ;      (B)  $U$ 、 $H$ 、 $C_V$   
 (C)  $U$ 、 $S$ 、 $C_V$ ;      (D)  $F$ 、 $S$ 、 $U$ ;

10、. 电池反应中,当各反应物及产物达到平衡时电池电动势( )

- (A)  $E^\ominus$  等于零;      (B)  $E^\ominus = E$  ;

(C)  $E^\ominus = \frac{RT}{ZF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$  ;      (D)  $E = \frac{RT}{ZF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$

11、在恒温恒压下可逆电池的充放电过程中,  $\Delta H$  和  $Q$  的大小关系是：（ ）

- (A)  $\Delta H = Q$  ; (B)  $\Delta H < Q$ ; (C)  $\Delta H > Q$  ; (D) 关系不一定

12、反应速率常数随温度变化的阿仑尼乌斯经验公式适用于( )



(A)基元反应； (B) 基元反应和大部分基元反应；

(C)可逆反应； (D)所有化学反应

13、反应  $A \xrightarrow[2]{1} \begin{matrix} B \\ D \end{matrix}$ ，已知反应 1 的活化能  $E_{a,1}$  大于反应 2 的活化能  $E_{a,2}$ ，

以下措施中那一种不能改变获得 B 和 D 的比例。( )

(A)提高反应温度； (B)延长反应时间；

(C)加入适当的催化剂； (D)降低反应温度。

14、等温等压下，将一定量的水由一个大球分散为许多小水滴时，以下的物理量中保持不变的是：( )

(A)比表面； (B)表面张力；

(C)液面上的附加压力； (D)饱和蒸气压。

15、溶胶的基本特征之一是( )

(A) 热力学上和动力学上皆属不稳定体系；

(B) 热力学上和动力学上皆属稳定体系；

(C) 热力学上稳定、动力学上不稳定体系；

(D) 热力学上不稳定、动力学上稳定体系。

二、填空题：(每小题 3 分，共 15 分)

1、已知 289K 时  $H_2O(g)$  的标准摩尔生成焓为  $-241.8 kJ \cdot mol^{-1}$ ，水的汽化热为  $44 kJ \cdot mol^{-1}$ ，则 289K 时  $H_2(g)$  的标准摩尔燃烧焓为 ①  $kJ \cdot mol^{-1}$ ；

2、实际气体节流膨胀其  $\Delta S$  为 ② J；

3、 $Na_2CO_3$  和  $H_2O$  可形成三种水合物： $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ； $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ ；

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ；该体系的独立组分数是 ③，在恒压下最多有 ④ 相平衡共存。

4、离子独立移动定律适用于 ⑤ 溶液。

5、某放射性同位素的半衰期为 50 年，经 100 年后，其放射性为初始的 ⑥；



三、判断题：（对者打“√”，错者打“×”，每小题3分，共15分）

1、在等温等压条件下， $\Delta G > 0$  的过程一定不能进行。：（ ）

2、 $E^\circ = \frac{RT}{ZF} \ln K_a^\circ$  一式只表示  $E^\circ$  与  $K_a^\circ$  数值上满足的关系，而不是表示状态上一致的关系；（ ）

3、某反应的活化能为  $E_a$ ，在温度  $T$  时，温度每升高  $1K$ ，反应速率常数增加的分数为  $\frac{E_a}{RT^2}$ ；（ ）

4、定压下，固溶体的熔点与纯固体一样是固定的，与固溶体的组成无关。（ ）

5、若天空云层中大小水滴发生变化时，一定是大水滴变大，小水滴变小。（ ）

四、计算题（每小题15分，共60分）

1、298K 时，正辛烷 ( $C_8H_{18}$ , g) 的标准燃烧焓是  $-5512 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，二氧化碳 (g) 和液态水的标准生成焓分别是  $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，正辛烷 (g)、氢气和石墨的标准熵值分别为  $463.7$ 、 $130.6$  和  $5.694 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设正辛烷 (g) 和氢气是理想气体。

(1) 试求 298K 下，正辛烷 ( $C_8H_{18}$ , g) 生成反应的平衡常数  $K_p^\circ$ 。

(2) 298K 时，增大压力对提高正辛烷产率是否有利？平衡常数  $K_p^\circ$  是否改变？为什么？

(3) 在  $P^\circ$  压力时，升高温度对提高正辛烷产率是否有利？平衡常数  $K_p^\circ$  如何改变？为什么？（设正辛烷 ( $C_8H_{18}$ , g) 生成反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ ）

2、下列电极在 298K 时的标准电极电势和其温度系数分别为：

电极反应	$\varphi^\circ (V)$	$\left( \frac{\partial \varphi^\circ}{\partial T} \right)_P (V \cdot K^{-1})$
① $Cu^+ + e^- = Cu(s)$	0.521	$-5.8 \times 10^{-4}$
② $Cu(NH_3)_2^+ + e^- = Cu(s) + 2NH_3(g)$	-0.11	0.0030
③ $Cu^{2+} + 2e^- = Cu(s)$	0.337	



(1) 计算反应  $\text{Cu(s)} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$  在 298K 的平衡常数  $K_a^\ominus$ 。

(2) 在 298K 时把过量铜粉加到  $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Cu}^{2+}$  的溶液中, 达平衡时  $\text{Cu}^+$  的浓度为若干?(设活度系数均等于 1)。

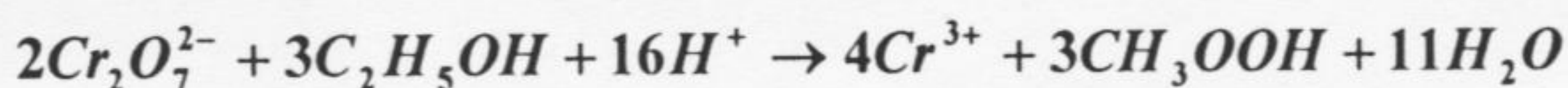
(3) 电池:  $\text{Cu} | \text{Cu}^+ || \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}$  和  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}$  对应的电池反应是否相同? 若两电池反应相同时对应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  是否相同?  $K_a^\ominus$  是否相同?  $E^\ominus$  是否相同?

(4) 计算反应  $\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  在 298K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  和  $Q_R$ 。

提示: 
$$\left( \frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial (\varphi_{\text{右}}^\ominus - \varphi_{\text{左}}^\ominus)}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \varphi_{\text{右}}^\ominus}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial \varphi_{\text{左}}^\ominus}{\partial T} \right)_P$$

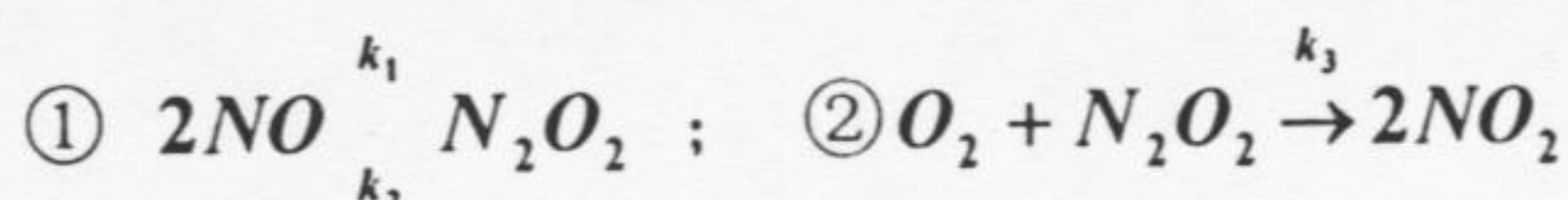
3、在一次呼吸测醉分析中, 取  $50\text{cm}^3$  人的呼吸样品鼓泡通过重铬酸盐溶液。

由于乙醇的还原作用产生了  $3.30 \times 10^{-6}\text{mol}$  的  $\text{Cr}^{3+}$ , 反应为:



重铬酸盐的消耗可用分光光度法测定, 法律上规定血液中的乙醇含量超过 0.050%(质量百分数)便算酒醉, 请确定此人是否是法定的酒醉。已知在  $36.9^\circ\text{C}$  时, 含有 0.45% 乙醇的血液上面的乙醇的分压为  $1.00 \times 10^4\text{Pa}$ 。设乙醇在血液中的溶解服从亨利定律。(亨利定律也可写为  $P_B = K w_B\%$ ,  $w_B\%$  为质量百分数; 视气体均遵从理想气体状态方程)

4、一氧化氮氧化的机理为:



试用下列两种情况推导出用生成物  $\text{NO}_2$  表示的反应的速率方程。

(1) 设中间产物  $\text{N}_2\text{O}_2$  非常活泼。

(2) 设反应①中正逆反应的活化能都很小, 而反应②的活化能很大。

## 五、证明题 (15 分)

对于状态方程为  $PV_m = RT + bP$  ( $b$  为大于零的常数) 的气体, 证明:

$$1\text{mol 该气体在等温过程中的 } \Delta S = R \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b}$$